

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年7月10日 (10.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/055925 A1

(51) 国際特許分類:
220/42, C08L 33/04, 33/18, 9/02

C08F 220/10,

都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP02/13551

(74) 代理人: 小島 清路 (KOJIMA,Seiji); 〒456-0031 愛知県名古屋市熱田区神宮三丁目7番26号 热田大同生命ビル2階 Aichi (JP).

(22) 国際出願日: 2002年12月25日 (25.12.2002)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-392811

2001年12月25日 (25.12.2001) JP

(84) 指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ジェイエスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小林 伸敏 (KOBAYASHI,Nobutoshi) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 恒吉 実 (TSUNEYOSHI,Minoru) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 横井 勝幸 (YOKOI,Katsutaka) [JP/JP]; 〒104-8410 東京



(54) Title: ACRYLIC RUBBER, PROCESS FOR ITS PRODUCTION, AND RUBBER COMPOSITIONS, OIL- AND WEATHER-RESISTANT RUBBER COMPOSITIONS, AND OIL- AND WEATHER-RESISTANT RUBBERS, CONTAINING THE SAME

A1 (54) 発明の名称: アクリル酸エステル系共重合ゴム及びその製造方法、並びにそれを含むゴム組成物、耐油耐候性ゴム組成物及び耐油耐候性ゴム

(57) Abstract: The invention aims at providing an acrylic rubber which can give rubber articles excellent in fuel resistance and tensile strength and is crosslinkable with sulfur and/or an organic peroxide; a process for production thereof; rubber compositions; oil- and weather-resistant rubber compositions; and oil- and weather-resistant rubbers. The acrylic rubber comprises 40 to 91.9 % by mass of structural units derived from at least one monomer selected from among alkyl acrylates and alkoxyalkyl acrylates, 8 to 40 % by mass of structural units derived from an unsaturated nitrile monomer, and 0.1 to 20 % by mass of structural units derived from at least one monomer selected from among nonconjugated cyclopolymers and compounds having specific structures (with the proviso that the total amount of the structural units is 100 % by mass) and exhibits a Mooney viscosity [ML₁₊₄(100°C)] of 10 to 200.

WO 03/055925

/統葉有/



(57) 要約:

本発明の目的は、耐燃料油性、引張強さの優れたゴム製品を与え、硫黄及び／又は有機過酸化物で架橋可能なアクリル酸エステル系共重合ゴム、及びその製造方法、並びにゴム組成物、耐油耐候性ゴム組成物及び耐油耐候性ゴムを提供することにある。本発明のアクリル酸エステル系共重合ゴムは、アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を40～91.9質量%と、不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位を8～40質量%と、非共役環状ポリエン及び特定の構造を有する化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を0.1～20質量%と、を含有し（但し、これらの合計を100質量%とする。）、ムーニー粘度 [ML₁₊₄ (100°C)] が10～200である。

明細書

アクリル酸エステル系共重合ゴム及びその製造方法、並びにそれを含むゴム組成物、耐油耐候性ゴム組成物及び耐油耐候性ゴム

5

技術分野

本発明は、アクリル酸エステル系共重合ゴム及びその製造方法、並びにそれを含むゴム組成物、耐油耐候性ゴム組成物及び耐油耐候性ゴムに関し、更に詳しくは、耐燃料油性に優れ、しかも引張強度の優れたゴム製品を与え、硫黄及び／又は有機過酸化物で架橋可能なアクリル酸エステル系共重合ゴム、及びその製造方法、並びにゴム組成物、耐油耐候性ゴム組成物及び耐油耐候性ゴムに関するものである。

背景技術

15

従来、耐油性に優れるゴムとして、不飽和ニトリル・共役ジエン系ゴムが知られている。しかし、このゴムのみでは、主鎖に2重結合を備えるので耐候性、特に耐オゾン性に優れなかった。

この耐候性を改良するために、不飽和ニトリル・共役ジエン系ゴム不飽和ニトリル・共役ジエン系ゴムとポリ塩化ビニルとを含有するゴム（特開昭50-94063号公報等）、不飽和ニトリル・共役ジエン系ゴムと塩素化ポリエチレンとを含有するゴム（特開昭57-119943号公報等）、更には、アクリルゴムとエチレン- α -オレフィン系共重合体とをブレンドしたものの（特開昭62-280244号公報、特開昭62-59650号公報、特開昭53-23342号公報等）が知られている。

25

しかし、前者のゴムにおいては、耐油性及び耐候性に優れるものの、ハロゲンは燃焼に伴い有害ガスを放出するため、近年ハロゲンの使用を抑制する傾向にあり、ハロゲンを含有しない耐油性及び耐候性を備えるゴムが必要とされている。

また、後者のゴムとしては、耐候性、特に耐オゾン性に優れるものの、耐油性が十分ではなく、耐油性、耐候性及び機械的性質にバランスよく優れているとは

言い難い。

更に、エラストマーのブレンドにより新規な特性や、各種特性の改善等が行われており、 α 、 β -不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体とアクリレート系共重合体とをブレンドした加硫ゴムも知られている（特開昭55-104332号公報、特開昭57-25342号公報、特開平1-297451号公報等）。しかし、このゴムにおいても、耐油性、耐燃料油性、耐候性及び機械的性質にバランスよく優れているとは言い難い。

以上より、ハロゲンを含有せず、しかも耐候性、耐油性及び強度にバランス良く優れたゴム及びそれを提供するゴム組成物が必要とされている。

アクリルゴムは、主成分であるアクリル酸エステルと、架橋点として作用する単量体との共重合体で、一般に耐熱性、耐油性及び耐オゾン性に優れたゴム製品を与えるゴムとして知られており、オイルシール、Oリングやパッキング等の成形材料として用いられている。近年においては、自動車の高性能化に伴い、これまでのゴム材料の耐熱性、耐油性、耐寒性のレベルでは要求性能を満足することができず、更に高度な機能を有するゴムの開発が求められている。例えば、ゴム製部品の使用環境がますます高温となることから、より耐熱性の優れた耐燃料油性ゴム材料が望まれている。また、シール材の用途では、耐熱性、圧縮永久歪み性、耐水性の向上が強く要求されている。架橋可能なアクリルゴムとしては、架橋点として活性塩素含有単量体を構成成分とするものと、エポキシ基含有単量体を構成成分とするものが一般的であるが、活性塩素含有単量体を構成成分とするものは架橋物の圧縮永久歪み性、耐金属腐食性等の点で問題があり、また、エポキシ基含有単量体を構成成分とするものは架橋速度が遅い点で問題があった。これら以外の種々の架橋性単量体についても検討がなされているが、ブタジエン、ペンタジエン等の共役ジエン系単量体では、重合中に架橋反応がおこり、良好な重合体が得られない。

また、アクリル酸アルキルエステルを主成分とするアクリルゴムは、ニトリルゴム、フッ素ゴム、ヒドリンゴム、水素添加ニトリルゴム等の比べると燃料油に対する耐性は極めて劣っており、燃料油に接触する部分には使用することができなかった。

発明の開示

本発明は、ハロゲンを含有せず、耐油性、耐熱性を有し、耐燃料油性、機械的強度に優れ、圧縮永久歪みの低いゴム製品を与える新規なアクリル系共重合ゴム及びその製造方法、並びにそれを含むゴム組成物、耐油耐候性ゴム組成物及び耐油耐候性ゴムを提供することを目的とする。

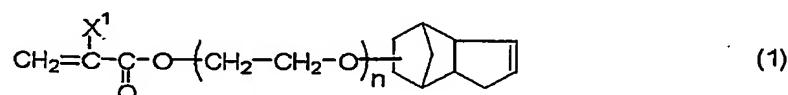
本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、構成する単量体の一成分として特定の架橋点を有する単量体と不飽和ニトリル単量体を用いることにより、得られる加硫ゴムの物性が優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、以下のアクリル系共重合ゴム及びその製造方法、並びにそれを含むゴム組成物、耐油耐候性ゴム組成物及び耐油耐候性ゴムが提供される。

1. (A) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を40～91.9質量%と、

(B) 不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位を8～40質量%と、

(C) 非共役環状ポリエン、下記一般式(1)及び下記一般式(2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を0.1～20質量%と、を含有し(但し、(A)+(B)+(C)=100質量%)、ムーニー粘度[ML₁₊₄(100°C)]が10～200であることを特徴とするアクリル酸エステル系共重合ゴム。



(式中、X¹は水素原子又はメチル基を表し、nは0～10の整数である。)

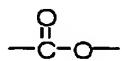


(式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²、R³及びR⁴は水素原子又は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1～10の有機基、R⁵は二重結合

に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数 1～10 の有機基、X²は水素原子、
-COOR⁶基（ここで、R⁶は炭素数 1～10 のアルキル基又は炭素数 2～1
4 のアルコキシアルキル基）、又は下記式（3）



5 で示される基であり、Yは、



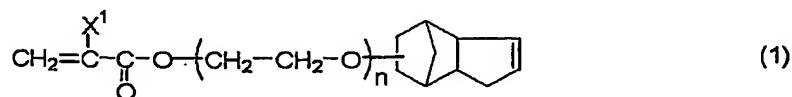
○ 又は-〇-であり、nは1又は0を示す。）

2. 上記構造単位（A）を形成する単量体は、アクリル酸エチル、アクリル酸
n-ブチル及びアクリル酸メトキシエチルから選ばれる少なくとも1種である上
記1に記載のアクリル酸エステル系共重合ゴム。

10 3. 上記構造単位（A）、（B）及び（C）の合計100質量部に対し、更に
（D）エポキシ基含有不飽和単量体に由来する構造単位を0.1～20質量部含有する上記1に記載のアクリル酸エステル系共重合ゴム。

15 4. (a) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアルキルエ
ステルから選ばれる少なくとも1種の単量体40～91.9質量%と、
(b) 不飽和二トリル単量体8～40質量%と、

20 (c) 非共役環状ポリエン、下記一般式（1）及び下記一般式（2）で表される
化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体0.1～20質量%と、を含有する
(但し、(a)+(b)+(c)=100質量%) 単量体を、ラジカル重合開始
剤の存在下で共重合させることを特徴とするアクリル酸エステル系共重合ゴムの
製造方法。



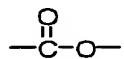
(式中、X¹は水素原子又はメチル基を表し、nは0～10の整数である。)



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^3 及び R^4 は水素原子又は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1～10の有機基、 R^5 は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1～10の有機基、 X^2 は水素原子、
5 $-\text{COOR}^6$ 基（ここで、 R^6 は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～14のアルコキシアルキル基）、又は下記式（3）



で示される基であり、 Y は、



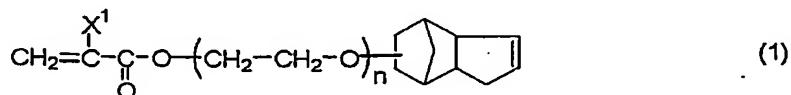
10 又は $-\text{O}-$ であり、 n は1又は0を示す。)

5. (A) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を40～91.

9質量%と、

(B) 不飽和二トリル単量体に由来する構造単位を8～40質量%と、

15 (C) 非共役環状ポリエン、下記一般式（1）及び下記一般式（2）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を0.1～20質量%と、を含有し（但し、(A)+(B)+(C)=100質量%）、ムーニー粘度 $[\text{ML}_{1+4}(100^\circ\text{C})]$ が10～200であるアクリル酸エステル系共重合ゴムと、硫黄及び／又は有機過酸化物と、を含有することを特徴とするゴム組成物。



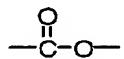
(式中、 X^1 は水素原子又はメチル基を表し、 n は0～10の整数である。)



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^3 及び R^4 は水素原子又は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1～10の有機基、 R^5 は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1～10の有機基、 X^2 は水素原子、
5 $-COOR^6$ 基（ここで、 R^6 は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～14のアルコキシアルキル基）、又は下記式（3）



で示される基であり、 Y は、



10 又は $-O-$ であり、 n は1又は0を示す。)

6. (A) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を40～91.

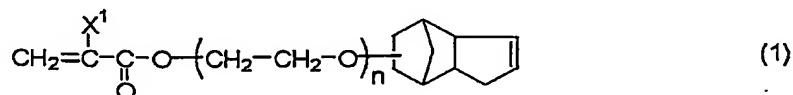
9質量%と、

(B) 不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位を8～40質量%と、

15 (C) 非共役環状ポリエン、下記一般式（1）及び下記一般式（2）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を0.1～20

質量%と、を含有し（但し、（A）+（B）+（C）=100質量%）、ムーニー粘度 $[ML_{1+4}(100^{\circ}\text{C})]$ が10～200であるアクリル酸エステル系共重合ゴム（X）10～50質量%と、 α 、 β -不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体（Y）90～50質量%と（但し、（X）+（Y）=100質量%）、を

20 含有することを特徴とする耐油耐候性ゴム組成物。



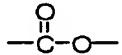
(式中、 X^1 は水素原子又はメチル基を表し、 n は0～10の整数である。)



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^3 及び R^4 は水素原子又は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1～10の有機基、 R^5 は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1～10の有機基、 X^2 は水素原子、 $-\text{COOR}^6$ 基(ここで、 R^6 は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～14のアルコキシアルキル基)、又は下記式(3))



で示される基であり、Yは、



10

又は $-\text{O}-$ であり、 n は1又は0を示す。)

7. 上記構造単位(A)を形成する単量体は、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル及びアクリル酸メトキシエチルから選ばれる少なくとも1種である上記6に記載の耐油耐候性ゴム組成物。

15

8. 上記構造単位(A)、(B)及び(C)の合計100質量部に対し、更に(D)エポキシ基含有不飽和単量体に由来する構造単位を0.1～20質量部含有する上記6に記載の耐油耐候性ゴム組成物。

20

9. 上記6に記載の耐油耐候性ゴム組成物を架橋してなる耐油耐候性ゴムであって、上記アクリル酸エステル系共重合ゴム(X)及び α 、 β -不飽和二トリル・共役ジエン系共重合体(Y)が共架橋していることを特徴とする耐油耐候性ゴム。

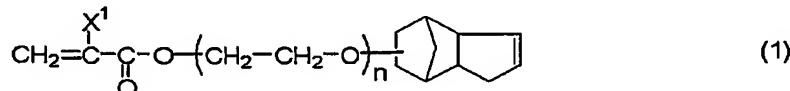
10. 上記共架橋は、炭素数が2～18のアルキル基を有するテトラアルキルチウラムジスルフィドによりなる上記9に記載の耐油耐候性ゴム。

発明の実施の形態

本発明のアクリル酸エステル系共重合ゴムは、(A) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を40~91.9質量%と、

5 (B) 不飽和二トリル単量体に由来する構造単位を8~40質量%と、

(C) 非共役環状ポリエン、下記一般式 (1) 及び下記一般式 (2) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位を 0.1 ~ 20 質量% と、を含有し (但し、(A) + (B) + (C) = 100 質量%) 、ムーニー粘度 [ML₁₊₄ (100°C)] が 10 ~ 200 であることを特徴とする。



10

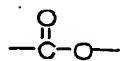
(式中、 X^1 は水素原子又はメチル基を表し、 n は0～10の整数である。)



(式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²、R³及びR⁴は水素原子又は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1～10の有機基、R⁵は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1～10の有機基、X²は水素原子、-COOR⁶基(ここで、R⁶は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～14のアルコキシアルキル基)、又は下記式(3)



で示される基であり、Yは、



20

又は-〇-であり、nは1又は0を示す。)

以下、各構成要素ごとに更に具体的に説明する。

上記単量体 (a) のアクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル等が挙げられる。これらは1種単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。この中で、特に、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチルがゴム製品の耐油性、柔軟性の点で好ましい。

また、上記単量体 (a) のアクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸メトキシプロピル、アクリル酸エトキシメチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸エトキシプロピル、アクリル酸ブトキシエチル等が挙げられる。これらは1種単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。この中で、特に、アクリル酸メトキシエチルが耐寒性の点で好ましい。

本発明のアクリル酸エステル系共重合ゴムを構成する構造単位 (A) の構成割合〔単量体 (a) の共重合割合〕は、全構造単位の合計を100質量%とした場合、40～91.9質量%であり、好ましくは55～89質量%である。この割合が40質量%未満である場合には、得られるゴム製品の硬度が過大となって好適な弾性状態を有さない傾向にある。一方、この割合が91.9質量%を超える場合には、耐油性が劣る傾向にある。

上記不飽和ニトリル単量体 (b) としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -フルオロアクリロニトリル等が挙げられる。これらは1種単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。この中で、特に、アクリロニトリルが耐燃料性の点で好ましい。

本発明のアクリル酸エステル系共重合ゴムを構成する構造単位 (B) の構成割合〔単量体 (b) の共重合割合〕は、8～40質量%、好ましくは10～35質量%である。8質量%未満である場合には、得られるゴム製品の耐燃料油性が不

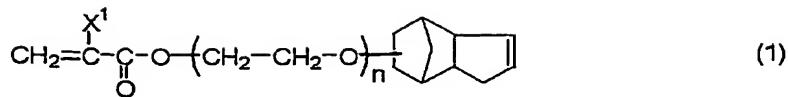
十分であり、一方40質量%を超えると、得られるゴム製品の硬さが高くなる傾向にある。

架橋点を導入するため、共重合後に構造単位 (C) となる単量体は、非共役環状ポリエン、上記一般式 (1) 及び上記一般式 (2) で表される化合物である。

5 これらは1種単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

上記非共役環状ポリエンとしては、例えば、5-エチリデン-2-ノルポルネン、ジシクロペニタジエン、5-プロピリデン-2-ノルポルネン、5-ビニル-2-ノルポルネン、2, 5-ノルポルナジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロオクタジエン、1, 5-シクロオクタジエン、5-メチレン-2-ノルポルネン、5-ビニル-2-ノルポルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルポルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルポルネン、5-(1-メチル-2-プロペニル)-2-ノルポルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルポルネン、5-(1-メチル-3-ブテニル)-2-ノルポルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルポルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルポルネン、5-(2, 3-ジメチル-3-ブテニル)-2-ノルポルネン、5-(2-エチル-3-ブテニル)-2-ノルポルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルポルネン、5-(3-メチル-5-ヘキセニル)-2-ノルポルネン、5-(3, 4-ジメチル-4-ペンテニル)-2-ノルポルネン、5-(3-エチル-4-ペンテニル)、5-(7-オクテニル)-2-ノルポルネン、5-(2-メチル-6-ヘプテニル)-2-ノルポルネン、5-(1, 2-ジメチル-5-ヘキセシル)-2-ノルポルネン、5-(5-エチル-5-ヘキセニル)-2-ノルポルネン、5-(1, 2, 3-トリメチル-4-ペンテニル)-2-ノルポルネン等が挙げられる。これらは1種単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。この中で、特に、5-エチリデン-2-ノルポルネンが好ましい。

一般式 (1) で表される化合物は、不飽和カルボン酸のジヒドロジシクロペニタジエニルオキシエチル基含有エステルである。



一般式(1)中、 X^1 は水素原子又はメチル基を表す。nは0～10の整数であるが、好ましくは1又は2である。

上記一般式(1)で表される不飽和カルボン酸のジヒドロジシクロペントジエニルオキシエチル基含有エステルは、例えば、ジヒドロジシクロペントジエニルオキシエチレン等とアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸とのエステル反応により合成される。その例としては、アクリル酸ジヒドロジシクロペントジエニル、メタクリル酸ジヒドロジシクロペントジエニル、アクリル酸ジヒドロジシクロペントジエニルオキシエチル、メタクリル酸ジヒドロジシクロペントジエニルオキシオキシエチル、メタクリル酸ジヒドロジシクロペントジエニルオキシジエチル等が挙げられる。これらは1種単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。この中で、特に、アクリル酸ジヒドロジシクロペントジエニルオキシエチルが加工性、強度特性の点において好ましい。

上記一般式(2)で表される化合物としては、例えば、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、アクリル酸1,1-ジメチルプロペニル、メタクリル酸1,1-ジメチルプロペニル、アクリル酸3,3-ジメチルブチニル、メタクリル酸3,3-ジメチルブチニル、イタコン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、フマル酸ジビニル、ビニル1,1-ジメチルプロペニルエーテル、ビニル3,3-ジメチルブチニルエーテル、1-アクリロイルオキシ-1-フェニルエテン、1-アクリロイルオキシ-2-フェニルエテン、1-メタクリロイルオキシ-1-フェニルエテン、1-メタクリロイルオキシ-2-フェニルエテン等が挙げられる。これらは1種単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。この中で、特に、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニルが好ましい。

本発明のアクリル酸エステル系共重合ゴムを構成する構造単位 (C) の構成割合は、全構造単位の合計を 100 質量%とした場合、0.1~20 質量%であり、好ましくは 1~10 質量%である。この割合が 0.1 質量%未満であるか、20

質量%を超えると、得られる共重合ゴムの架橋物は、引張強度及び引張破断伸びに劣る傾向にあり、硬度も悪くなる傾向にある。

上記構造単位 (A)、(B) 及び (C) の構成割合は、全構造単位の合計を 100 質量%とした場合、(A) / (B) / (C) = 40 ~ 91.9 質量% / 8 ~ 40 質量% / 0.1 ~ 20 質量% であり、好ましくは 55 ~ 89.7 質量% / 10 ~ 35 質量% / 0.3 ~ 10 質量% である。

また、本発明のアクリル酸エステル系共重合ゴムは、更に (D) エポキシ基含有不飽和単量体に由来する構造単位を含むことが好ましい。このエポキシ基含有不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらは 1 種単独であるいは 2 種以上組み合わせて用いることができる。この中で、特に、メタクリル酸グリシジルが好ましい。

構造単位 (D) の構成割合は、全構造単位の合計を 100 質量部とした場合、好ましくは 0.1 ~ 20 質量部、より好ましくは 0.5 ~ 10 質量部、更に好ましくは 1 ~ 5 質量部である。この範囲とすることによって、得られるゴム製品の耐オゾン性を向上させることができる。

また、本発明のアクリル酸エステル系共重合ゴムの性質を損なわない範囲で、必要に応じて、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ハロゲン化スチレン等の芳香族化合物、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)アクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド等のアミド化合物、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸シクロヘキシル等の脂環族アルコールのアクリル酸エステル、アクリル酸ベンジル等の芳香族アルコールのアクリル酸エステル、並びにメタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸と低級飽和アルコールとのエステル等に由来する構造単位を含むこともできる。

更に、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル等の不飽和カルボン酸のアミノ基含有エステル等に由来する構造単位を含むこともできる。

本発明のアクリル酸エステル系共重合ゴムのムーニー粘度 [ML₁₊₄] (10

0℃)] は 10~200 であり、好ましくは 20~100 である。

また、本発明のアクリル酸エステル系共重合ゴムの GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフ) 法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは 10,000 以上であり、特に好ましくは 100,000~80,000, 000 である。この範囲であれば、ゴム組成物の加工性が十分であり、得られるゴム製品の強度にも優れる。

本発明のアクリル酸エステル系共重合ゴムは、一般に知られているアクリルゴムと同様、公知の方法で架橋することが可能である。

○ 10 本発明のアクリル酸エステル系共重合ゴムの製造方法は、上記単量体 (a) 40~91.9 質量% と、上記単量体 (b) 8~40 質量% と、非共役環状ポリエン、上記一般式 (1) 及び上記一般式 (2) で表される化合物から選ばれる単量体 (c) 0.1~20 質量% と、を含有する (但し、(a) + (b) + (c) = 100 質量%) 単量体を、ラジカル重合開始剤の存在下で共重合させるものである。また、必要に応じて、上記エポキシ基含有不飽和単量体等を共重合させるものである。

具体的には、共重合ゴムは、上記各単量体を含む混合物を、無機あるいは有機の過酸化物、アゾ化合物、レドックス系開始剤等のラジカル重合開始剤の存在下で共重合することにより合成される。ラジカル重合開始剤の使用量としては、単量体の全量 100 質量部あたり、通常、0.001~2 質量部である。重合方法としては塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の方法が可能であるが、乳化重合が特に好ましい。

○ 20 乳化重合に使用する乳化剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤及び両性界面活性剤等が挙げられる。また、フッ素系の界面活性剤を使用することもできる。これらの乳化剤は 1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用することもできる。通常、アニオン系界面活性剤が多用され、例えば、炭素数 10 以上の長鎖脂肪酸塩、ロジン酸塩等が用いられる。具体的には、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸のカリウム塩及びナトリウム塩等が挙げられる。

ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、*tert*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、パラメンタンヒドロパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物を使用することができる。また、アゾビスイソブチロニトリル等のジアゾ化合物、過硫酸カリウム等の無機過酸化物、及びこれら過酸化物と硫酸第一鉄とを組み合わせたレドックス系触媒等を用いることもできる。これらのラジカル重合開始剤は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

共重合ゴムの分子量を調節するために連鎖移動剤を使用することもできる。この連鎖移動剤としては、*tert*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン、四塩化炭素、チオグリコール類、ジテルペン、ターピノーレン及び α -テルピネン類等を使用することができる。

本発明のアクリル酸エステル系共重合ゴムの製造において、各々の単量体、乳化剤、ラジカル重合開始剤及び連鎖移動剤等は、反応容器に全量を一括して投入して重合を開始してもよいし、反応継続時に連続的あるいは間欠的に追加し、添加してもよい。この重合は酸素を除去した反応器を用いて0～100°Cで行うことができ、0～80°Cの重合温度で行うことが好ましい。反応途中で温度あるいは攪拌等の製造条件等を適宜に変更することもできる。重合方式は連続式でもよいし、回分式であってもよい。

重合時間は、通常、0.01～30時間程度で、重合終了後、乳化液を塩化ナトリウム、塩化カルシウム等の無機塩の水溶液に投入して、共重合ゴムを凝固せしめ、水洗、乾燥することにより目的とする共重合ゴムが得られる。

上記のようにして得られる共重合ゴムは、そのムーニー粘度 [ML₁₊₄ (100°C)] は、好ましくは10～200であり、より好ましくは20～100である。

本発明のゴム組成物は、上記アクリル酸エステル系共重合ゴムと、硫黄及び/又は有機過酸化物を含有することを特徴とする。通常、更に、可塑剤、充填剤、カーボンブラック等の補強剤、金属酸化物、軟化剤、老化防止剤、加工助剤、難

燃剤、紫外線吸収剤等を適量配合することができる。

硫黄及び有機過酸化物は、架橋剤として用いるものである。

硫黄としては、例えば、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄等が挙げられる。

5 また、架橋温度で活性硫黄を放出して架橋する硫黄化合物、例えば、モルホリジスルフィド、炭素数1～18のアルキルフェノールジスルフィド、炭素数1～18のテトラアルキルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレン等を加硫促進剤として用いることもできる。これらのうち、炭素数2～18のテトラアルキルチウラムジスルフィドが好ましい。

10 有機過酸化物としては、例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシー-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*(t*-ブチルパーオキシン)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン*、2, 5-ジメチル-2, 5-モノ(*t*-ブチルパーオキシ)-ヘキサン、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン等が挙げられる。中でも、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシー-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンが好ましい。これらの有機過酸化物は1種単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

15 架橋剤としては、硫黄及び有機過酸化物を併用することもできる。架橋剤の配合量は、ゴム成分の全量を100質量部とした場合に、通常、0.1～10質量部、特に好ましくは1～6質量部である。

20 また、架橋剤の使用に際しては、架橋促進剤、架橋助剤等を用いることもできる。架橋促進剤としては、具体的には、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等のスルフェンアミド系化合物；2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2',

4' -ジニトロフェニル) メルカプトベンゾチアゾール、2-(4' -モルホリノジチオ) ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド等のチアゾール系化合物；ジフェニルグアニジン、ジオルソトリルグアニジン、ジオルソニトリルグアニジン、オルソニトリルバイグアナイド、ジフェニルグアニジンフタレート等のグアニジン化合物；アセトアルデヒド-アニリン反応物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニア等のアルデヒドアミン又はアルデヒド-アンモニア系化合物；2-メルカプトイミダゾリン等のイミダゾリン系化合物；チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリア等のチオユリア系化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラオクチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム系化合物；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-*n*-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジメチルジチオカルバミン酸テルル等のジチオ酸塩系化合物；ジブチルキサントゲン酸亜鉛等のザンテート系化合物；亜鉛華等の化合物を挙げることができる。

架橋助剤としては、具体的には、*p*-キノンジオキシム等のキノンジオキシム系化合物；ポリエチレングリコールジメタクリレート等のメタクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート等のアリル系化合物；マレイミド系化合物；ジビニルベンゼン等が挙げられる。

可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルオクチルフタレート、ジ-*(2-エチルヘキシル)* フタレート、ジイソオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート等のフタル酸エステル類、ジメチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジ-*(2-エチルヘキシル)* アジペート、ジイソオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、オクチルデシルアジペート、ジ-*(2-エチルヘキシル)* アゼレート、ジイソオクチルアゼレート、ジイソブチル

アゼレート、ジブチルセバケート、ジー（2-エチルヘキシル）セバケート、ジイソオクチルセバケート等の脂肪酸エステル類、トリメリット酸イソデシルエステル、トリメリット酸オクチルエステル、トリメリット酸n-オクチルエステル、トリメリット酸系イソノニルエステル等のトリメリット酸エステル類の他、ジー（2-エチルヘキシル）フマレート、ジエチレングリコールモノオレート、グリセリルモノリシノレート、トリラウリルホスフェート、トリステアリルホスフェート、トリー（2-エチルヘキシル）ホスフェート、エポキシ化大豆油、ポリエーテルエステル等が挙げられる。これらは1種単独あるいは2種以上を併用することができる。

○ 10 充填剤としては、例えば、シリカ、重質炭酸カルシウム、胡粉、軽微性炭酸カルシウム、極微細活性化炭酸カルシウム、特殊炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、カオリンクレー、焼成クレー、パイロフライトクレー、シラン処理クレー、合成ケイ酸カルシウム、合成ケイ酸マグネシウム、合成ケイ酸アルミニウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、カオリン、セリサイト、タルク、微粉タルク、ウォラスナイト、ゼオライト、ゾノトナイト、アスペスト、PMF (Processed Mineral Fiber)、セピオライト、チタン酸カリウム、エレスタタイト、石膏織維、ガラスバルン、シリカバルン、ハイドロタルサイト、フライアシュバルン、シラスバルン、カーボン系バルン、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、二硫化モリブデン等が挙げられる。これらは1種単独あるいは2種以上を併用することができる。

○ 20 補強剤の一例であるカーボンブラックとしては、例えば、SAFカーボンブラック、ISAFカーボンブラック、HAFカーボンブラック、FEEカーボンブラック、GPFカーボンブラック、SRFカーボンブラック、FTカーボンブラック、MTカーボンブラック、アセチレンカーボンブラック、ケッテンブラック等が挙げられる。これらは1種単独あるいは2種以上を併用することができる。

○ 25 金属酸化物としては、例えば、亜鉛華、活性亜鉛華、表面処理亜鉛華、炭酸亜鉛、複合亜鉛華、複合活性亜鉛華、表面処理酸化マグネシウム、酸化マグネシウ

ム、水酸化カルシウム、極微細水酸化カルシウム、一酸化鉛、鉛丹、鉛白等を挙げることができる。これらは1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

軟化剤としては、石油系軟化剤、植物油系軟化剤、サブ等が挙げられる。これらは1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

石油系軟化剤としては、例えば、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系軟化剤等が挙げられる。植物系軟化剤としては、例えば、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、木ろう等が挙げられる。サブとしては、例えば、黒サブ、白サブ、鉛サブ等が挙げられる。

老化防止剤としては、例えば、ナフチルアミン系、ジフェニルアミン系、p-フェニレンジアミン系、キノリン系、ヒドロキノン誘導体系、モノ、ビス、トリス、ポリフェノール系、チオビスフェノール系、ヒンダートフェノール系、亜リン酸エステル系、イミダゾール系、ジチオカルバミン酸ニッケル塩系、リン酸系の老化防止剤等が挙げられる。これらは1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

加工助剤としては、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリル酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリルアミン等が挙げられる。これらは1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

本発明のゴム組成物には、ゴム成分として他のゴムを配合することもできる。他のゴムとしては特に限定されないが、本発明以外のアクリル酸エステル系共重合ゴム、ステレン-ブタジエン共重合ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエン・イソプレン共重合ゴム、ブタジエン・ステレン・イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、ブチルゴム、天然ゴム、クロロプレンゴム等を使用することができる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂と使用することもできる。

本発明のゴム組成物は、硫黄及び/又は有機過酸化物で架橋することにより、耐油性、耐熱性を有し、耐燃料油性、引張強度に優れた架橋ゴムを得ることができる。

本発明の耐油耐候性ゴム組成物は、上記アクリル酸エステル系共重合ゴム（以下、「成分（X）」ともいう。）10～50質量%と、不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体（以下、「成分（Y）」ともいう。）90～50質量%と（但し、
5 $(X) + (Y) = 100$ 質量%）、を含有することを特徴とする。

上記成分（Y）は、不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位と、共役ジエン系単量体に由来する構造単位とを含む重合体であれば特に限定されない。

不飽和ニトリル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。中でも、アクリロニトリルが好ましい。これらは1種単独であるいは2種以上を併用することができる。
10

また、共役ジエン系単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソブレン（2-メチル-1, 3-ブタジエン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、クロロブレン（2-クロロ-1, 3-ブタジエン）等が挙げられる。これらは1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

上記不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位（P）及び上記共役ジエン系単量体に由来する構造単位（Q）の構成割合は、これらの合計量を100質量%とした場合、好ましくは $(P) / (Q) = 30 \sim 70$ 質量% / $70 \sim 30$ 質量%、より好ましくは $(P) / (Q) = 40 \sim 60$ 質量% / $60 \sim 40$ 質量%である。

上記構造単位（P）の含有量が30質量%未満であると、耐油性等が低下する傾向にある。一方、この含有量が70質量%を超えると、生産性が低くなることがあり、得られるゴム製品が硬くなる場合がある。
20

上記成分（Y）は、上記不飽和ニトリル単量体及び上記共役ジエン系単量体に加え、他の単量体を共重合させたものであってもよい。

他の単量体としては、芳香族ビニル系単量体、（メタ）アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。これらは1種単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。
25

上記芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、*t*

er t-ブトキシスチレン等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記芳香族ビニル系単量体としては、アミノ基、ヒドロキシル基等の官能基を有する化合物であってもよい。

5 アミノ基を有する芳香族ビニル系単量体としては、N, N-ジメチル-p-アミノスチレン、N, N-ジエチル-p-アミノスチレン、ジメチル(p-ビニルベンジル)アミン、ジエチル(p-ビニルベンジル)アミン、ジメチル(p-ビニルフェネチル)アミン、ジエチル(p-ビニルフェネチル)アミン、ジメチル(p-ビニルベンジルオキシメチル)アミン、ジメチル[2-(p-ビニルベンジルオキシ)エチル]アミン、ジエチル(p-ビニルベンジルオキシメチル)アミン、ジエチル[2-(p-ビニルベンジルオキシ)エチル]アミン、ジメチル(p-ビニルフェネチルオキシメチル)アミン、ジメチル[2-(p-ビニルフェネチルオキシ)エチル]アミン、ジエチル(p-ビニルフェネチルオキシメチル)アミン、ジエチル[2-(p-ビニルフェネチルオキシ)エチル]アミン、ジエチル[2-(p-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等の三級アミノ基を有する化合物等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20 ヒドロキシル基を有する芳香族ビニル系単量体としては、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、m-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-ビニルベンジルアルコール等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

25 上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i s o-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アミノ基、ヒドロキシル

基、エポキシ基、カルボキシル基等の官能基を有する化合物であってもよい。

アミノ基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノメチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノメチル、（メタ）アクリル酸2-ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸2-（ジ-n-プロピルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸2-ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸2-ジエチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸2-（ジ-n-プロピルアミノ）プロピル、（メタ）アクリル酸3-ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸3-ジエチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸3-（ジ-n-プロピルアミノ）プロピル等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸類、及びポリエレンジリコール、ポリプロピレンジリコール等のポリアルキレンジリコール（アルキレンジリコールの単位数は、例えば、2～23）のモノ（メタ）アクリル酸エステル類等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記エポキシ基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸3,4-オキシシクロヘキシル等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記カルボキシル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、フタル酸、こはく酸、アジピン酸等の非重合性多価カルボン酸と、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル等のヒドロキシル基を有する不飽和化合物とのモノエステル等及びこれらの塩等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記他の単量体は、得られる不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体の特性を損なわない範囲で共重合させることができるが、その使用量は、不飽和ニトリル単量体及び共役ジエン系単量体の合計を100質量部とした場合、好ましくは20質量部以下であり、特に好ましくは10質量部以下である。

5 上記成分(Y)のムーニー粘度 [ML₁₊₄ (100°C)] は、好ましくは30～150であり、より好ましくは50～100である。ムーニー粘度が30未満であると、引張強度が低下する傾向にある。一方、150を超えると、加工性が低下する傾向にある。

10 本発明の耐油耐候性ゴム組成物を構成する成分(X)及び成分(Y)の含有割合(X)/(Y)は、これらの合計を100質量%とした場合、10～50質量%／90～50質量%であり、好ましくは20～40質量%／80～60質量%である。上記成分(X)の含有量が多すぎると、引張強度が低下する傾向にある。

15 本発明の耐油耐候性ゴム組成物には、上記例示した各種添加剤を配合することができる。

本発明のゴム組成物及び耐油耐候性ゴム組成物を用いたゴム製品は、例えば、以下のようにして製造することができる。

20 先ず、本発明の上記アクリル酸エステル系共重合ゴム、充填剤、カーボンブラック等の補強剤、軟化剤、その他架橋剤以外の配合剤等をバンパリーミキサー等の混練機を使用して70～180°Cの温度で混練する。その後、混練物を冷却し、これに更に硫黄等の架橋剤及び架橋促進剤等を、バンパリーミキサーあるいはミキシングロール等を用いて配合し、所定の形状に成形する。次いで、130～200°Cの温度で架橋し、所要の架橋ゴム、即ち、ゴム製品を得る。

25 本発明の耐油耐候性ゴムは、上記耐油耐候性ゴム組成物を架橋してなるものであり、上記成分(X)及び上記成分(Y)が共架橋していることを特徴とする。

耐油耐候性ゴムを得るために用いる組成物中には、硫黄及び／又は有機過酸化物から選ばれる架橋剤等の添加物が含まれる。この組成物には、不飽和結合を有する上記成分(X)及び上記成分(Y)を含むため、「架橋」工程により、不飽

和結合を介した共架橋を行うことができる。

共架橋に際しては、架橋剤として、硫黄を用いることが好ましく、更に、炭素数2～18のテトラアルキルチウラムジスルフィドを併用することがより好ましい。

5 耐油耐候性ゴムの製造方法は特に限定されず、上記ゴム製品の製造に関する説明と同様とすることができます。

本発明の耐油耐候性ゴムは、耐油性、耐熱性を有し、耐燃料油性、引張強度に優れ、この効果を生かしてオイルクーラーホース、エアーダクトホース、パワーステアリングホース、コントロールホース、インタークーラーホース、トルコンホース、オイルリターンホース、耐熱ホース等の各種ホース材、燃料ホース材、ペアリングシール、バルクシステムシール、各種オイルシール、O-リング、パッキング、ガスケット等のシール材、各種ダイヤフラム、ゴム板、ベルト、オイルレベルゲージ、ホースマスキング、配管断熱材等の被覆材、ロール等に好適に利用することができる。

15

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

尚、実施例、比較例中の部及び%は、特に断らない限り質量基準である。

1. アクリル酸エステル系共重合ゴムの製造

実施例 1

アクリル酸エチル83部、アクリロニトリル12部、アクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニルオキシエチル(DCPOEA)5部からなる単量体混合物と、ラウリル硫酸ナトリウム4部、水200部、過硫酸カリウム0.2部とを、窒素置換したステンレス製反応器に仕込み、50℃で重合させた。重合転化率がほぼ100%に達したところで、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン0.5部を反応系に添加して共重合反応を停止させた(反応時間15時間)。次いで、反応生成物(ラテックス)を取り出し、反応生成物に塩化カルシウム水溶液(0.25%)を添加して共重合ゴムを凝固させた。この凝固物を十分に水洗した後、約

25

90℃で3時間乾燥させることにより、ムーニー粘度 [ML₁₊₄ (100℃)] が72である共重合ゴムR-1を得た（表1参照）。

実施例2～9、比較例1～3

表1に示す単量体を所定の使用量で重合を行い、実施例1と同様にして共重合ゴムR-2～R-12を得た。

全ての共重合ゴムについて、走査型示差熱分析計（DSC）測定を行い、それらを構成する単量体の単独重合体のものとは異なる单一のガラス転移点が認められ、得られた共重合ゴムがランダム共重合体であることが確認された。

表1

		実施例							比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
アクリル酸エステル系共重合ゴム	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11	R-12	
(A) アクリル酸エチル	83	70	67	70	82	69	74.7	39	95	90	45		
アクリル酸ブチル			25										
アクリル酸メトキシエチル			40	10									
(B) アクリロニトリル	12	25	30	20	25	12	25	25			5	50	
DCPOEA	5	5	5	3	5	3	3	3	3	5	5	5	
(C) 5-エチリデン-2-ノルボルネン				5									
アクリル酸ビニル							0.3						
(D) メタクリル酸グリジジル						3	3		3				
メタクリル酸メチル								30					
ムーニー粘度 [ML ₁₊₄ (100°C)]	72	60	65	63	60	73	65	60	58	65	70	80	

2. 共重合ゴムを含む組成物の調製とその評価

実施例 10～18、比較例 4～6

上記で得られた共重合ゴム R-1～R-12 の 100 部、ステアリン酸（花王社製）1.0 部、カーボンブラック（商品名「シースト 116」、東海カーボン社製）50 部、亜鉛華 5.0 部、アジピン酸エーテルエステル系可塑剤（商品名「RS 107」、旭電化工業社製）15 部、硫黄（鶴見化学社製）2.0 部、加硫促進剤（I）としてテトラオクチルチウラムジスルフィド（商品名「ノクセラ-TOT-N」、大内新興化学工業社製）2.0 部、加硫促進剤（II）として N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（商品名「ノクセラ-CZ」、大内新興化学工業社製）1.0 部、及び加硫促進剤（III）として 2-メルカプトベンゾチアゾール（商品名「ノクセラ-M」、大内新興化学工業社製）0.5 部をロールで練りこみ、組成物を調製し、170°C で 20 分プレス加硫を行うことにより加硫ゴムシートを作製し、その物性評価を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

15 加硫ゴムの評価は下記方法に拠った。

(a) 引張破断強度 T_B 及び引張破断伸び E_B : JIS K 6251 に準拠して測定した。

(b) 硬度 H_A : JIS K 6253 (タイプ A デュロメータ硬さ試験) に準拠した。

20 (c) 圧縮永久歪み C_s : JIS K 6262 に準拠し、100°C、22 時間で熱処理し、25% 圧縮後の値を測定した。

(d) 耐燃料油性 : JIS K 6258 に準拠し、Fuel C 試験油、及びエタノール混合の Fuel C 試験油を用い、40°C、48 時間浸漬試験による体積変化率 (ΔV) を求めた。

表2

		実施例					
		10	11	12	13	14	15
ノ	R-1	100					
ノ	R-2		100				
ノ	R-3			100			
ノ	R-4				100		
ノ	R-5					100	
ノ	R-6						100
ノ	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ノ	カーボンブラック	50	50	50	50	50	50
ノ	亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ノ	可塑剤	15	15	15	15	15	15
ノ	硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ノ	加硫促進剤(I)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ノ	加硫促進剤(II)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ノ	加硫促進剤(III)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ノ	T _B (MPa)	13.5	16.6	15	15.8	15	14.6
ノ	E _B (%)	380	370	400	380	400	410
ノ	H _A (デュロA)	76	82	82	80	81	77
ノ	C _S (100°C×22hrs) (%)	30	32	30	33	35	30
ノ	耐燃料油性ΔV(Fuel C, 40°C×48hrs)	27	19	16	23	23	22
ノ	耐燃料油性ΔV(Fuel C/EtOH(80/20), 40°C×48hrs)	94	38	30	64	43	82
ノ	低温性(共重合ゴムのガラス転移点)(°C)	5	21	22	12	22	6

表3

		16	17	18	4	5	6
R-7	100						
R-8	100						
R-9		100					
R-10			100				
R-11				100			
R-12					100		
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
カーボンブラック	50	50	50	50	50	50	50
亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
可塑剤	15	15	15	15	15	15	15
硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
加硫促進剤(I)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
加硫促進剤(II)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤(III)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
T _B (MPa)	17.8	15.6	17.6	11.7	12	18	
E _B (%)	380	400	390	400	410	300	
H _A (デュロA)	83	84	90	66	70	96	
C _S (100°C×22hrs) (%)	33	29	28	30	29	36	
耐燃料油性ΔV(Fuel C, 40°C×48hrs)	15	20	12	67	50	10	
耐燃料油性ΔV(Fuel C/EtOH(80/20), 40°C×48hrs)	30	38	25	174	140	20	
低温性(共重合ゴムのガラス転移点) (°C)	23	21	28	-15	-7	60	

表2より、アクリルエステル系共重合ゴムR-1～R-5を含む組成物を用い

た実施例10～18は、機械的強度、圧縮永久歪み、耐燃料油性に優れ、特に、アルコール添加の燃料油性に優れていることが分かる。一方、アクリルエステル系共重合ゴムR-10を含む組成物を用いた比較例4は、不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位を含まないため、耐燃料油性、機械的強度に劣る。アクリルエステル系共重合ゴムR-11を含む組成物を用いた比較例5は、不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位の含量が少ないため、耐燃料油性、機械的強度に劣る。また、アクリルエステル系共重合ゴムR-12を含む組成物を用いた比較例6は、不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位の含量が多すぎるため、硬度が高くなり柔軟性に劣ることが分かる。

5

10

3. 耐油耐候性ゴム組成物の調製とその評価

実施例19～24、比較例7～18

下記のアクリル酸エステル系共重合ゴム等を用いて、表4乃至表8に示す割合で混合し、バンパリーミキサー及びロールで混練して耐油耐候性ゴム組成物を調製し、予備成形後、170℃で10分間プレス加硫を行うことにより加硫ゴムシートを作製した。

15

使用した配合原料は、以下の通りである。

「R-13」；アクリル酸エチル87質量%、アクリロニトリル10質量%及び5-エチリデン-2-ノルポルネン3質量%からなるアクリル酸エステル系共重合ゴムである。

20

「R-14」；アクリル酸エチル72質量%、アクリロニトリル25質量%及びジシクロペンタジエニルオキシエチルアクリレート3質量%からなるアクリル酸エステル系共重合ゴムである。

25

「R-15」；アクリル酸エチル71質量%、アクリロニトリル25質量%、エチレングリコールジメタクリレート1質量%及び5-エチリデン-2-ノルポルネン3質量%からなるアクリル酸エステル系共重合ゴムである。

「R-16」；アクリル酸エチル84質量%、アクリロニトリル10質量%、ジシクロペンタジエニルオキシエチルアクリレート3質量%及びアリルグリシジルエーテル3質量%からなるアクリル酸エステル系共重合ゴムである。

「R-17」；アクリル酸エチル69質量%、アクリロニトリル25質量、ジシクロペントジエニルオキシエチルアクリレート3質量%及びアリルグリシジルエーテル3質量%からなるアクリル酸エステル系共重合ゴムである。

「R-18」；アクリル酸エチル97質量%及びジシクロペントジエニルオキシエチルアクリレート3質量%からなるアクリル酸エステル系共重合ゴムである。

「R-19」；アクリル酸エチル95質量%、ジシクロペントジエニルオキシエチルアクリレート3質量%及びエチレングリコールジメタクリレート2質量%からなるアクリル酸エステル系共重合ゴムである。

○ 10 「N217SH」；NBR（商品名「N217SH」、JSR社製）、アクリロニトリル含量は47質量%、ムーニー粘度〔ML₁₊₄（100℃）〕は約70である。

「NE61」；NBR/EPDMアロイ（商品名「NE61」、JSR社製）。

「N230S」；NBR（商品名「N230S」、JSR社製）、アクリロニトリル含量は35質量%、ムーニー粘度〔ML₁₊₄（100℃）〕は56である。

15 「NV72」；NBR（商品名「NV72」、JSR社製）、中高AN、ムーニー粘度〔ML₁₊₄（100℃）〕は75である。

「Super high AN-NV」；上記「N217SH」と、NBR（商品名「N280」、JSR社製）と、ポリ塩化ビニル（商品名「PVC3000H」、大洋塩ビ社製）と、を質量比65:5:30で混合したゴム成分である。

○ 20 「AREX117」；アクリル酸エチル99質量%及びクロロ酢酸ビニル1質量%からなる塩素系アクリル酸エステル系共重合ゴムである。

「TN80」；フッ素ゴム（商品名「テクノフロンTN80」、モンテ社製）。

「カーボンブラック（I）」；MAFカーボン（商品名「シースト116」、東海カーボン社製）。

25 「カーボンブラック（II）」；FT系カーボンブラック（商品名「旭サーマル」、旭カーボン社製）。

「可塑剤（I）」；アジピン酸エーテルエステル系可塑剤（商品名「RS107」、旭電化工業社製）。

「可塑剤（II）」；ポリエーテルエステル系可塑剤（商品名「RS735」、

旭電化工業社製)。

「ステアリン酸」；花王社製。

「酸化亜鉛」；商品名「ZnO # 2」、堺化学社製。

「酸化マグネシウム」；商品名「MgO # 150」、協和化学社製。

5 「水酸化カルシウム」；商品名「カルピット」、近江化学社製。

「軟化剤」；ナフテン系オイル（商品名「フッコール フレックス 2050 N」、富士興産社製）。

「硫黄（I）」；鶴見化学社製。

「硫黄（II）」；硫黄（商品名「サルファックスPMC」、鶴見化学社製）。

○ 10 「有機過酸化物」；ジクミルパーオキサイド（商品名「DCP 40」、日本油脂社製）。

「加硫促進剤（I）」；（商品名「ノクセラートOT-N」、大内新興化学工業社製）。

「加硫促進剤（II）」；（商品名「ノクセラーザZ」、大内新興化学工業社製）。

「加硫促進剤（III）」；（商品名「ノクセラーメ」、大内新興化学工業社製）。

「加硫促進剤（IV）」；テトラエチルチウラムジスルフィド（商品名「ノクセラーティ」、大内新興化学工業社製）。

○ 20 「加硫促進剤（V）」；テトラメチルチウラムジスルフィド（商品名「ノクセラーティ」、大内新興化学工業社製）。

「架橋剤（I）」；FKM架橋剤（商品名「テクノフロンM1」、モンテ社製）。

「架橋剤（II）」；FKM架橋剤（商品名「テクノフロンM2」、モンテ社製）。

25 「ステアリン酸ナトリウム」；米山化学社製。

「ステアリン酸カリウム」；日本油脂社製。

ゴム組成物及び加硫ゴムの評価は下記方法に拠った。その結果を表4乃至表8に示す。

(a) ムーニー粘度：JIS K 6300に準拠し、温度100°Cで測定した。

(b) 常態物性: J I S K 6 2 5 1に準拠し、引張破断強度 T_B 及び引張破断伸び E_B を、また、J I S K 6 2 5 3に準拠し、硬度 H_A を測定した。

(c) 熱老化試験: J I S K 6 2 5 7に準拠し、100°C、70時間で熱処理し、引張破断強度、引張破断伸び及び硬度を測定した。

5 (d) 耐油性: J I S K 6 2 5 8に準拠し、100°CのI R M 9 0 3油に70時間浸漬後、引張破断強度、引張破断伸び、硬度及び体積変化率を測定した。

(e) 耐燃料油性: J I S K 6 2 5 8に準拠し、40°CのFuel Cに48時間浸漬後、引張破断強度、引張破断伸び、硬度及び体積変化率を測定した。

(f) 低温衝撃ぜい化試験: J I S K 6 2 6 1に準拠した。

10 (g) 圧縮永久歪み C_s : J I S K 6 2 6 2に準拠し、100°C、22時間で熱処理し、25%圧縮後の値を測定した。

(h) 耐オゾン性: J I S K 6 2 5 9に準拠した。試料を20%伸長し、オゾン濃度 50 p p h m、40°Cの空気雰囲気下に200時間晒し、クラックの有無を目視で判定した。

表4

		実施例		
		19	20	21
ゴム成分	R-13	30		
	R-14		30	
	R-15			30
	R-16			
	R-17			
	N217SH	70	70	70
加硫剤	カーボンブラック(I)	60	54	54
	可塑剤(I)	20	20	20
	ステアリン酸	1	1	1
	酸化亜鉛	5	5	5
	硫黄(I)	0.4	0.4	0.4
	加硫促進剤(I)	2	2	2
	加硫促進剤(II)	1	1	1
	加硫促進剤(III)	0.2	0.2	0.2
	合計	189.6	183.6	183.6
性能	ムーニー粘度 [ML ₁₊₄ (100°C)]	60	50	55
	常態物性			
	T _B (MPa)	14.0	17.1	16.1
	E _B (%)	460	570	520
	H _A (デュロA)	69	70	70
	熱老化性 (100°C × 70hrs)			
	引張強度の変化率 (%)	6	2	2
	引張破断伸びの変化率 (%)	-8	-18	-16
	硬度の変化	3	4	4
	耐油性 (IRM903, 100°C × 70hrs)			
	引張強度の変化率 (%)	5	8	8
物理的性質	引張破断伸びの変化率 (%)	-16	-9	-8
	硬度の変化	9	16	15
	体積変化率 (%)	-5	-7	-6
	耐燃料油性 (FUEL C, 40°C × 48hrs)			
	引張強度の変化率 (%)	-35	-48	-46
	引張破断伸びの変化率 (%)	-19	-16	-14
	硬度の変化	-26	-20	-18
	体積変化率 (%)	24	19	17
	低温衝撃ぜい化試験			
	無破壊温度(°C)	-22	-20	-20
圧縮永久歪み	ぜい化温度(°C)	-25	-24	-24
	圧縮永久歪み			
	C _S (100°C × 22hrs)	27	24	22
	耐オゾン性 (50pphm, 40°C × 200hrs)			
	20%伸張	NC	NC	NC
物理的性質	30%伸張	24hrsクラック	24hrsクラック	24hrsクラック
	40%伸張			

表5

		実施例		
		22	23	24
ゴム成分	R-13			30
	R-14			
	R-15			
	R-16	30		
	R-17		30	
	N217SH	70	70	70
剤 添 着	カーボンブラック(I)	60	54	60
	可塑剤(I)	20	20	20
	ステアリン酸	1	1	1
	酸化亜鉛	5	5	5
	硫黄(I)	0.4	0.4	
	有機過酸化物			4
	加硫促進剤(I)	2	2	
	加硫促進剤(II)	1	1	
	加硫促進剤(III)	0.2	0.2	
合計		189.6	183.6	189.0
性 能 試 験	ムーニー粘度 [ML ₁₊₄ (100°C)]	62	53	60
	常態物性			
	T _B (MPa)	15.1	19.2	13.2
	E _B (%)	460	480	400
	H _A (デュロA)	69	70	70
	熱老化性 (100°C × 70hrs)			
	引張強度の変化率 (%)	5	8	6
	引張破断伸びの変化率 (%)	-15	-12	-3
	硬度の変化	4	3	1
	耐油性 (IRM903, 100°C × 70hrs)			
	引張強度の変化率 (%)	7	5	5
	引張破断伸びの変化率 (%)	-16	-10	-10
	硬度の変化	11	16	7
	体積変化率 (%)	-6	-7	-5
	耐燃料油性 (FUEL C, 40°C × 48hrs)			
	引張強度の変化率 (%)	-37	-44	-30
	引張破断伸びの変化率 (%)	-20	-17	-18
	硬度の変化	-26	-20	-25
低温衝撃ぜい化試験	体積変化率 (%)	20	15	23
	無破壊温度 (°C)	-22	-20	-20
	ぜい化温度 (°C)	-25	-24	-24
	圧縮永久歪み			
	C _s (100°C × 22hrs)	27	25	22
耐オゾン性 (50pphm, 40°C × 200hrs)	20%伸張	NC	NC	NC
	30%伸張	NC	NC	24hrsクラック
	40%伸張	NC	NC	

表6

ゴム成分	NE61	比較例			
		7	8	9	10
	N230S		100		
	N217SH			100	
	NV72				100
剤 加 添 料	カーボンブラック(I)	65	65	55	30
	可塑剤(I)	12	20	20	20
	ステアリン酸	1	1	1	1
	酸化亜鉛	5	5	5	5
	軟化剤	8			
	硫黄(I)	1.2	0.35	0.35	0.35
	加硫促進剤(II)	2	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤(IV)	0.5			
	加硫促進剤(V)		1.5	1.5	1.5
合 計		194.7	194.4	184.4	159.4
性 物	ムーニー粘度 [ML ₁₊₄ (100°C)]	70	45	60	35
	常態物性				
	T _B (MPa)	14.0	16.8	23.9	20.4
	E _B (%)	280	420	610	640
	H _A (デュロA)	75	68	69	68
	熱老化性 (100°C × 70hrs)				
	引張強度の変化率 (%)	8	14	-8	-5
	引張破断伸びの変化率 (%)	-14	-7	-20	-16
	硬度の変化	5	4	1	0
	耐油性 (IRM903, 100°C × 70hrs)				
	引張強度の変化率 (%)	-44	-9	-19	-6
	引張破断伸びの変化率 (%)	-46	-21	-26	-11
	硬度の変化	-20	1	7	4
	体積変化率 (%)	69	0	-7	-6
	耐燃料油性 (FUEL C, 40°C × 48hrs)				
物	引張強度の変化率 (%)	-58	-38	-41	-64
	引張破断伸びの変化率 (%)	-61	-33	-28	-39
	硬度の変化	-24	-23	-17	-20
	体積変化率 (%)	101	44	20	33
	低温衝撃ぜい化試験				
	無破壊温度(°C)	-44	-40	-26	-24
	ぜい化温度(°C)	-47	-44	-28	-25
	圧縮永久歪み				
	C _S (100°C × 22hrs)	28	13	11	36
耐 オ ゾ ン 性	耐オゾン性 (50pphm, 40°C × 200hrs)				
	20%伸張	NC	24hrsクラック	24hrsクラック	NC
	30%伸張	NC			NC
	40%伸張	NC			NC

表7

		比較例			
		11	12	13	14
ゴム成分	Super High AN NV	100			
	AREX117		100		
	N217SH			95	30
	R-18			5	70
接着剤	カーボンブラック(I)	20	85	60	60
	可塑剤(I)	20		20	20
	可塑剤(II)		20		
	ステアリン酸	1		1	1
	酸化亜鉛	5		5	5
	硫黄(I)	0.35		0.4	0.4
	硫黄(II)		0.3		
	加硫促進剤(I)			2	2
	加硫促進剤(II)	1.5		1	1
	加硫促進剤(III)			0.2	0.2
	加硫促進剤(V)	1.5			
	ステアリン酸ナトリウム		2.5		
	ステアリン酸カリウム		0.5		
合 計		149.4	208.3	189.6	189.6
性 能	ムーニー粘度 [ML ₁₊₄ (100°C)]	42	74	60	60
	常態物性				
	T _B (MPa)	20.0	8.9	23.0	7.8
	E _B (%)	610	200	610	400
	H _A (デュロA)	67	75	69	68
	熱老化性 (100°C × 70hrs)				
	引張強度の変化率 (%)	12	-2	-10	6
	引張破断伸びの変化率 (%)	-5	-5	-20	-1
	硬度の変化	1	2	2	2
	耐油性 (IRM903, 100°C × 70hrs)				
	引張強度の変化率 (%)	-11	-9	-18	-10
	引張破断伸びの変化率 (%)	-11	-5	-22	-7
其 他 物	硬度の変化	14	1	6	1
	体積変化率 (%)	-9	-3	-5	-3
	耐燃料油性 (FUEL C, 40°C × 48hrs)				
	引張強度の変化率 (%)	-69	-53	-43	-43
性 能	引張破断伸びの変化率 (%)	-30	-60	-30	-48
	硬度の変化	-20	-24	-18	-24
	体積変化率 (%)	27	76	29	54
	低温衝撃ぜい化試験				
性 能	無破壊温度 (°C)	-24	-24	-26	-24
	ぜい化温度 (°C)	-27	-25	-27	-26
	圧縮永久歪み				
	C _s (100°C × 22hrs)	44	15	15	30
性 能	耐オゾン性 (50pphm, 40°C × 200hrs)				
	20%伸張	NC	NC	24hでクラック	NC
	30%伸張	NC	NC		NC
	40%伸張	NC	NC		NC

表8

		比較例			
		15	16	17	18
ゴム成分	AREX117	40			
	R-18			30	
	R-19				30
	N217SH	60		70	70
	TN80		100		
加硫剤	カーボンブラック(I)	60		60	60
	カーボンブラック(II)		20	20	20
	可塑剤(I)	20			
	ステアリン酸			1	1
	酸化亜鉛			5	5
	酸化マグネシウム		3		
	水酸化カルシウム		6		
	硫黄(I)	0.4		0.4	0.4
	加硫促進剤(I)	2		2	2
	加硫促進剤(II)	1		1	1
耐候性	加硫促進剤(III)	0.2		0.2	0.2
	架橋剤(I)		3		
	架橋剤(II)		2		
	合計	183.6	134.0	189.6	189.6
	ムーニー粘度 [ML ₁₊₄ (100°C)]	55	115	60	64
	常態物性				
	T _B (MPa)	9.7	10.4	11.8	11.8
	E _B (%)	500	300	480	410
	H _A (デュロA)	67	78	68	69
	熱老化性 (100°C × 70hrs)				
耐候性	引張強度の変化率 (%)	8	4	8	8
	引張破断伸びの変化率 (%)	-12	3	-10	-18
	硬度の変化	4	2	4	4
	耐油性(IRM903、100°C × 70hrs)				
	引張強度の変化率 (%)	5	-12	5	4
	引張破断伸びの変化率 (%)	-24	-3	-19	-19
	硬度の変化	10	-5	10	9
	体積変化率 (%)	-6	4	-6	-5
	耐燃料油性(FUEL C、40°C × 48hrs)				
	引張強度の変化率 (%)	-47	-20	-37	-35
耐候性	引張破断伸びの変化率 (%)	-40	-3	-19	-22
	硬度の変化	-34	-7	-28	-26
	体積変化率 (%)	48	8	35	35
	低温衝撃ぜい化試験				
	無破壊温度(°C)	-24	-16	-24	-24
	ぜい化温度(°C)	-26	-19	-26	-26
	圧縮永久歪み				
	C _S (100°C × 22hrs)	32	39	29	27
	耐オゾン性(50pphm、40°C × 200hrs)				
	20%伸張	48hでクラック	NC	NC	NC
	30%伸張		NC	24hでクラック	24hでクラック
	40%伸張		NC		

表6より、比較例7は、ゴム成分として、NBR/E P D Mアロイのみを用いた例であり、耐燃料油性による加硫ゴムの体積変化率が101%と非常に高い。比較例8及び比較例9は、ゴム成分として、アクリロニトリル含量及びムーニー粘度の異なるN B Rを用いた例であり、いずれも耐オゾン性に劣る。表7の比較例13も比較例9に類似したゴム組成物からなる加硫ゴムであるが、やはり同様の物性を示した。比較例10乃至比較例12も本発明の範囲外のゴム成分を用いた例であり、耐燃料油性による加硫ゴムの体積変化率がいずれもやや高い。比較例12は、引張破断強度が10 MPaにも達しなかった。

比較例14は、構造単位組成が本発明の範囲外のアクリル酸エステル系共重合ゴム（R-18）を用い、また、2種のゴム成分の含有割合が本発明の範囲外である例であり、引張破断強度に劣る。表8より、構造単位組成が本発明の範囲外のアクリル酸エステル系共重合ゴム（R-18）を用い、2種のゴム成分の含有割合が本発明の範囲内にある比較例17は、引張破断強度がやや回復するが、耐燃料油性による加硫ゴムの体積変化率がやや高い。比較例18も比較例17と同様の物性を示した。

一方、表4及び表5より、実施例19～24は、本発明に関わる2種のゴム成分が十分に共架橋され、引張破断強度が13.2～19.2 MPaと高く、更に引張破断伸びも400%以上と優れる。体積変化率が比較的低く、耐油性にも優れ、低温衝撃性、圧縮永久歪み、耐オゾン性等各種物性とのバランスに優れている。

産業状の利用可能性

本発明のアクリル酸エステル系共重合ゴムによれば、架橋により耐油性、耐熱性を有し、耐燃料油性、機械的強度に優れ、圧縮永久歪みの低い加硫ゴム製品が得られる。アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキアルキルエステルから選ばれる単量体に由来する構造単位、不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位、並びに非共役環状ポリエン、上記一般式（1）及び上記一般式（2）で表される化合物から選ばれる単量体に由来する構造単位からなるアクリル酸エステル系共重合ゴムだけでなく、更に、エポキシ基含有不飽和単量体に由来する

構造単位を含有することで、耐オゾン性及び引張強度を改良することができる。

また、本発明のアクリル系共重合ゴムの製造方法によれば、上記アクリル系共重合ゴムを容易に製造することができる。

本発明のゴム組成物によれば、硫黄及び／又は有機過酸化物で架橋することにより、耐油性、耐熱性を有し、耐燃料油性、引張強度に優れた架橋ゴムを得ることができる。

また、本発明の耐油耐候性ゴム組成物によれば、架橋により、耐オゾン性、耐油性、耐熱老化性及び加工性に優れ、しかも、引張強度、引張破断伸び及び硬度にも優れた架橋ゴムを得ることができる。本発明の耐油耐候性ゴムは、上記アクリル酸エステル系共重合ゴム及び不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体が共架橋しているため、耐オゾン性、耐油性、耐熱老化性及び加工性に優れ、しかも、

引張強度、引張破断伸び及び硬度にも優れ、その性能バランスが極めてよい。特に、炭素数が2～18のアルキル基を有するテトラアルキルチウラムジスルフィドにより共架橋させた場合、特に高性能な架橋ゴムを得ることができる。以上の効果を生かして、本発明は、オイルクーラーホース、エアーダクトホース、パワーステアリングホース、コントロールホース、インタークーラーホース、トルコンホース、オイルリターンホース、耐熱ホース等の各種ホース材、燃料ホース材、ペアリングシール、バルクシステムシール、各種オイルシール、O-リング、パッキン、ガスケット等のシール材、各種ダイヤフラム、ゴム板、ベルト、オイルレベルゲージ、ホースマスキング、配管断熱材等の被覆材、ロール等に有用である。

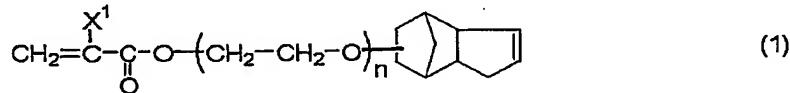
請求の範囲

1. (A) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を40~91.

5 9質量%と、

(B) 不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位を8~40質量%と、

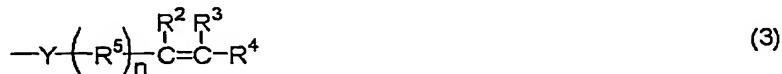
(C) 非共役環状ポリエン、下記一般式(1)及び下記一般式(2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を0.1~20質量%と、を含有し(但し、(A)+(B)+(C)=100質量%)、ムーニー粘度 $[\text{ML}_{1+4}(100^\circ\text{C})]$ が10~200であることを特徴とするアクリル酸エステル系共重合ゴム。



(式中、 X^1 は水素原子又はメチル基を表し、 n は0~10の整数である。)

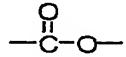


15 (式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^3 及び R^4 は水素原子又は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1~10の有機基、 R^5 は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1~10の有機基、 X^2 は水素原子、 $-\text{COOR}^6$ 基(ここで、 R^6 は炭素数1~10のアルキル基又は炭素数2~14のアルコキシアルキル基)、又は下記式(3)



20

で示される基であり、 Y は、



又は-〇-であり、nは1又は0を示す。)

2. 上記構造単位 (A) を形成する単量体は、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル及びアクリル酸メトキシエチルから選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のアクリル酸エステル系共重合ゴム。

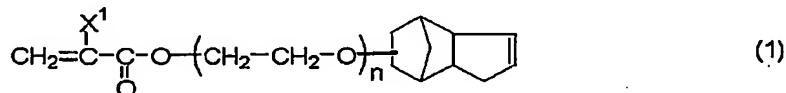
5 3. 上記構造単位 (A)、(B) 及び (C) の合計 100 質量部に対し、更に (D) エポキシ基含有不飽和単量体に由来する構造単位を 0.1 ~ 20 質量部含有する請求項 1 に記載のアクリル酸エステル系共重合ゴム。

4. (a) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種の単量体40～91.9質量%と、

(b) 不飽和ニトリル単量体 8~40 質量%と、

(c) 非共役環状ポリエン、下記一般式（1）及び下記一般式（2）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体0.1～20質量%と、を含有する（但し、(a)+(b)+(c)=100質量%）単量体を、ラジカル重合開始剤の存在下で共重合させることを特徴とするアクリル酸エステル系共重合ゴムの製造方法。

15



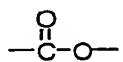
(式中、 X^1 は水素原子又はメチル基を表し、 n は0~10の整数である。)



(式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²、R³及びR⁴は水素原子又は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1～10の有機基、R⁵は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1～10の有機基、X²は水素原子、-COOR⁶基（ここで、R⁶は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～14のアルコキシアルキル基）、又は下記式（3）



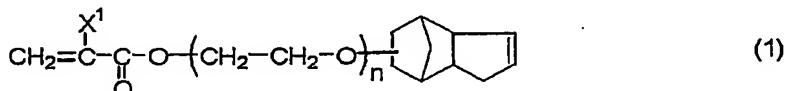
で示される基であり、Yは、



又は-〇-であり、nは1又は0を示す。)

5 5. (A) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアルキルエ
ステルから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を40～91.
9質量%と、

10 (B) 不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位を8～40質量%と、
(C) 非共役環状ポリエン、下記一般式(1)及び下記一般式(2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を0.1～20質量%と、を含有し(但し、(A)+(B)+(C)=100質量%)、ムーニー粘度 $[ML_{1+4}(100^{\circ}C)]$ が10～200であるアクリル酸エステル系共重合ゴムと、硫黄及び/又は有機過酸化物と、を含有することを特徴とするゴム組成物。



15

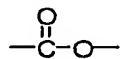
(式中、 X^1 は水素原子又はメチル基を表し、 n は0～10の整数である。)



(式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²、R³及びR⁴は水素原子又は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1～10の有機基、R⁵は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1～10の有機基、X²は水素原子、-COOR⁶基（ここで、R⁶は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～14のアルコキシアルキル基）、又は下記式（3）

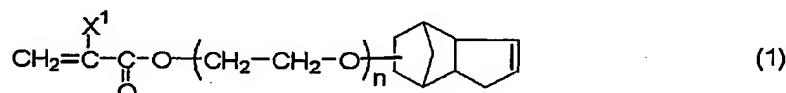


で示される基であり、Yは、



又は-〇-であり、nは1又は0を示す。)

5 6. (A) アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸アルコキシアルキルエ
ステルから選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位を 40 ~ 91.
9 質量%と、
(B) 不飽和ニトリル単量体に由来する構造単位を 8 ~ 40 質量%と、
(C) 非共役環状ポリエン、下記一般式 (1) 及び下記一般式 (2) で表される
化合物から選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位を 0.1 ~ 20
質量%と、を含有し (但し、(A) + (B) + (C) = 100 質量%)、ムーニー
一粘度 [ML₁₊₄ (100°C)] が 10 ~ 200 であるアクリル酸エステル系共
重合ゴム (X) 10 ~ 50 質量%と、 α 、 β -不飽和ニトリル・共役ジエン系共
重合体 (Y) 90 ~ 50 質量%と (但し、(X) + (Y) = 100 質量%)、を
含有することを特徴とする耐油耐候性ゴム組成物。

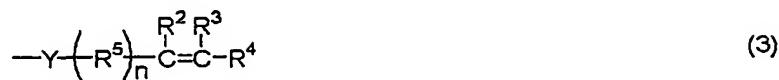


(式中、 X^1 は水素原子又はメチル基を表し、 n は0～10の整数である。)

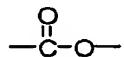


(式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²、R³及びR⁴は水素原子又は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1～10の有機基、R⁵は二重結合に隣接する炭素に水素が存在しない炭素数1～10の有機基、X²は水素原子、-COOR⁶基（ここで、R⁶は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～1

4のアルコキシアルキル基)、又は下記式(3)



で示される基であり、Yは、



5 又は-〇-であり、nは1又は0を示す。)

7. 上記構造単位(A)を形成する単量体は、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル及びアクリル酸メトキシエチルから選ばれる少なくとも1種である請求項6に記載の耐油耐候性ゴム組成物。

10 8. 上記構造単位(A)、(B)及び(C)の合計100質量部に対し、更に(D)エポキシ基含有不飽和単量体に由来する構造単位を0.1~20質量部含有する請求項6に記載の耐油耐候性ゴム組成物。

15 9. 請求項6に記載の耐油耐候性ゴム組成物を架橋してなる耐油耐候性ゴムであって、上記アクリル酸エステル系共重合ゴム(X)及び α 、 β -不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体(Y)が共架橋していることを特徴とする耐油耐候性ゴム。

10. 上記共架橋は、炭素数が2~18のアルキル基を有するテトラアルキルチウラムジスルフィドによりなる請求項9に記載の耐油耐候性ゴム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F220/10, C08F220/42, C08L33/04, C08L33/18, C08L9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F220/10-220/50, C08L33/04-33/22, C08L9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-100084 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 April, 1996 (16.04.96), Full text (Family: none)	1,2,4-7 6-10
X	JP 61-44909 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 04 March, 1986 (04.03.86), Full text (Family: none)	1,2,4-7 6-10
X	JP 62-68842 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 28 March, 1987 (28.03.87), Full text (Family: none)	1,2,4,5 6-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 March, 2003 (26.03.03)Date of mailing of the international search report
08 April, 2003 (08.04.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13551

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-41271 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), Full text (Family: none)	1, 2, 4, 5 6-10
X	JP 1-297451 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 30 November, 1989 (30.11.89), Full text (Family: none)	1, 2, 4-7, 9, 10 6-10
X	JP 61-225243 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 07 October, 1986 (07.10.86), Full text (Family: none)	1, 2, 4, 5 6-10
X	JP 1-252609 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 09 October, 1989 (09.10.89), Full text & EP 290131 A2. & US 4912186 A	1, 2, 4, 5, 6, 7 6-10
X	JP 63-68613 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 28 March, 1988 (28.03.88), Full text (Family: none)	3 8

BEST AVAILABLE COPY

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(I.P.C.))

Int. Cl. 7 C08F220/10, C08F220/42, C08L33/04, C08L33/18, C08L9/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(I.P.C.))

Int. Cl. 7 C08F220/10-220/50, C08L33/04-33/22, C08L9/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-100084 A (日本ゼオン株式会社) 1996. 0	1, 2, 4-7
Y	4. 16, 全文 (ファミリーなし)	6-10
X	JP 61-44909 A (日本合成ゴム株式会社) 1986. 03. 04, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7
Y	JP 62-68842 A (日本合成ゴム株式会社) 1987. 03. 28, 全文 (ファミリーなし)	6-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 03. 03

国際調査報告の発送日

08.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

關 政立



4 J

8619

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	J P 8-41271 A (日本合成ゴム株式会社) 1996. 0	1, 2, 4, 5
Y	2. 13, 全文 (ファミリーなし)	6-10
X	J P 1-297451 A (日本合成ゴム株式会社) 1989.	1, 2, 4-7, 9, 10
Y	11. 30, 全文 (ファミリーなし)	6-10
X	J P 61-225243 A (日本合成ゴム株式会社) 198	1, 2, 4, 5
Y	6. 10. 07, 全文 (ファミリーなし)	6-10
X	J P 1-252609 A (日本合成ゴム株式会社) 1989.	1, 2, 4, 5, 6, 7
Y	10. 09, 全文 & EP 290131 A2 & US 4912186 A	6-10
X	J P 63-68613 A (日本合成ゴム株式会社) 1988.	3
Y	03. 28, 全文 (ファミリーなし)	8